(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 30. Juni 2005 (30.06.2005)

**PCT** 

# (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2005/058775 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C06B 25/04, C06C 9/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/013899
- (22) Internationales Anmeldedatum:

7. Dezember 2004 (07.12.2004)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

103 59 536.8 17. Dezember 2003 (17.12.2003) DE 10 2004 045 900.2

22. September 2004 (22.09.2004) DE

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): RUAG AMMOTEC GMBH [DE/DE]; Kronacher Strasse 63, 90765 Fürth (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAGEL, Rainer [DE/DE]; Schorlachstrasse 23, 91058 Erlangen (DE). BLEY, Ulrich [DE/DE]; Büsumerstrasse 8, 90766 Fürth (DE).
- (74) Anwalt: UPPENA, Franz; Patente, Marken & Lizenzen, c/o Chemetall GmbH, Trakehner Str. 3, 60487 Frankfurt/Main (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

- (54) Title: THERMAL PRE-IGNITION AGENTS
- (54) Bezeichnung: THERMISCHE FRÜHZÜNDMITTEL
- (57) Abstract: The invention relates to thermal pre-ignition agents and to their use as thermal fuses, in particular for use in gas generators of motor-vehicle safety systems.
- (57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft thermische Frühzündmittel und deren Verwendung als thermische Sicherung, insbesondere für den Einsatz in Gasgeneratoren für Kraftfahrzeugsicherheitssysteme.



20

#### Thermische Frühzundmittel

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Frühzündmittel, die beispielsweise als thermische Sicherungen in Gasgeneratoren für Kraftfahrzeugsicherheitssysteme eingesetzt werden können.

Thermische Frühzündmittel sind pyrotechnische Substanzen bzw. Mischungen. Sie haben unter anderem die Aufgabe, die in der Regel thermisch sehr stabilen gaserzeugenden Mischungen des Gasgenerators im Falle eines Fahrzeugbrandes kontrolliert anzuzünden.

Als thermische Frühzündmittel werden beispielsweise Nitrocellulose, daraus abge10 leitete Treibladungspulver oder die in der Patentanmeldung DE 197 30 873 A1
beschriebenen Mischungen auf Basis von Nitrotriazolon und Guanidinnitrat eingesetzt. Diese Mischungen zeigen Entzündungstemperaturen von ca. 160°C und sind
im Falle der Nitrocellulose nur unzureichend langzeitstabil.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung von pyrotechnischen Mischungen mit Entzündungstemperaturen um 200°C und ausreichender Langzeitstabilität, die als thermische Frühzündmittel für Gasgeneratoren in Kraftfahrzeugsicherheitssystemen eingesetzt werden können. Gelöst wurde die der Erfindung zu Grunde liegende Aufgabe durch den Einsatz von 2-[Bis-(2,4,6-trinitrophenyl)] aminoethylnitrat, kurz als Dipikrylaminoethylnitrat (DPN) bezeichnet. Diese Substanz kann entweder alleine oder in Mischungen mit weiteren Komponenten verwendet werden. DPN kann aus 2,4-Dinitrochlorbenzol und Ethanolamin mit anschließender Nitrierung hergestellt werden (Lit.: R.V. Clark, Ind. Eng. Chem., 25, 1385 (1933)). Die Strukturformel ist wie folgt:

30

Der Verpuffungspunkt von reinem DPN liegt bei ca. 200°C. Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich bei Mischungen von DPN mit ausgewählten Komponenten als Zusatzstoffe der Verpuffungspunkt im Bereich von 178°C bis 208°C steuern lässt und die Verpuffungstemperaturen der Mischungen tiefer liegen können als die der Einzelkomponenten. Für Frühzündmittel sind Verpuffungstemperaturen unter 200°C besonders interessant. Die erfindungsgemäßen Mischungen erfüllen diese Forderung bei ausgezeichneter Langzeitstabilität.

Als Zusatzstoffe können verwendet werden:

### 25 1. Stickstoffhaltige Verbindungen (einzeln oder in Mischungen)

Nitroguanidin, Nitroaminoguanidin, Nitrotriazolon, Derivate des Tetrazols wie 5-Aminotetrazol, Ditetrazolylamin, Ditetrazol und deren Salze, Nitraminotetrazol und seine Salze wie Ammonium-Nitraminotetrazol und Aminoguanidinium-Nitraminotetrazol, Aminoguanidinnitrat, Diaminoguanidinnitrat, Triaminoguanidinnitrat, Guanidinnitrat, Dicyandiamidinnitrat, Diaminoguanidin-Azotetrazolat.

## 2. Oxidationsmittel (einzeln oder in Mischungen)

Nitrate der Alkali- oder Erdalkalimetalle oder des Ammoniums wie Natriumnitrat oder Kaliumnitrat, Perchlorate der Alkali- oder Erdalkalimetalle oder des Ammoniums, Peroxide der Erdalkalimetalle oder des Zinks.

### 3. Reduktionsmittel (einzeln oder in Mischungen)

Aluminium, Titan, Titanhydrid, Bor, Borhydrid, Zirkon, Zirkonhydrid, Silicium, Graphit, Aktivkohle, Ruß.

- 3 -

- 4. Bindemittel (einzeln oder in Mischungen)
- Cellulose sowie deren Derivate, Polyvinylbutyrale, Polynitropolyphenylen, Polynitropolyphenylen, Polyvinylacetat und Copolymere.
  - **5. Energiereiche Zuschläge** (einzeln oder in Mischungen) Hexogen, Oktogen und Nitrocellulose.
- 6. Abbrandmoderatoren und Verarbeitungshilfen (einzeln oder in Mischungen)
   Ferrocen und Derivate , Acetonylacetate, Salicylate, Silikate, Kieselgele, Bornitrid.

Die Herstellung und Verarbeitung findet nach an sich bekannten und üblichen Verfahren statt. Hierzu zählen beispielsweise Kneten, Extrudieren, Strangpressen, Tablettieren oder Granulieren.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie ein-15 zuschränken.

In Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen von zwölf verschiedenen Mischungen dargestellt. Die Komponenten wurden in den angegebenen Gewichtsverhältnissen (Angaben in Gewichtsprozent (Gew.%)) in Plastikbehälter eingewogen und 30 Minuten im Taumelmischer homogenisiert.

Tabelle 1 : Beispiele

Mischung	DPN in Gew.%	Nitroguanidin in Gew.%	5-Amino- tetrazol in Gew.%	Guanidin- nitrat in Gew.%	Kalium- nitrat in Gew.%	Natrium- nitrat in Gew.%	Kalium- perchlorat in Gew.%
1	50		GCW: 70	0011.70	50		
2	50				-	50	
3	50		,			-	50
4	20	30			50		
5	20	30				50	
6	20	30					50
7	20		30		50	-	
8	20		30			50	-
9	20		30				50
10	20			30	50		
11	20			30		50	
12	20			30			50

In Tabelle 2 sind die Explosionswärmen, Reib- und Schlagempfindlichkeiten der Mischungen dargestellt. Die Messung der Reib- und Schlagempfindlichkeiten erfolgte nach Methoden der Bundesanstalt für Materialforschung (BAM), während die Messung der Explosionswärmen mit einem Kalorimeter der Fa. EKA durchgeführt wurden.

Tabelle 2 Übersicht der Explosionswärmen, Reib- und Schlagempfindlichkeiten

Mischung	Explosions- wärme in J/g	Reib- empfindlich- keit in N	Schlag- empfindlich- keit in J
1	4859	240	6
2	3280	240	7,5
3	5915	120	5
4	5157	360	7,5
5	3125.	120	>30
6	5523	80	10
7	4014	240	6
8	3187	360	15
9	5056	80	6
10	4509	360	7,5
11	3484	360	10
12	5115	160	10

In Tabelle 3 sind die Verpuffungspunkte vor und nach thermischer Belastung (400 h, 110°C) und die Gewichtsverluste nach 72 h und 400 h thermischer Belastung bei 110°C zusammengefasst. Die Bestimmung der Verpuffungspunkte erfolgte mit der Thermogravimetrie-Analyse (Fa. Mettler) bei einer Aufheizrate von 10°C pro Minute. Die Messung des Gewichtsverlustes erfolgte analog dem Holland Test. Man erkennt nach 400 h nur geringe Gewichtsverluste von 0,2 bis 0,5 Gew.% und keine signfikante Änderung der Verpuffungstemperatur nach thermischer Belastung.

5

Tabelle 3 Übersicht der Gewichtsverluste und Verpuffungstemperaturen

Mischung	Gew.verlust 72 h 110°C in Gew.%	Gew.verlust 400 h 110°C in Gew.%	Verpuffungs- temp. in °C	Verp.temp.nach 400 h,110°C in °C
1	0,11	0,27	203	202
2	0,15	0,35	203	203
3	0,12	0,29	201	201
4	0,11	0,49	207	206
5	0,16	0,53	196	194
6	0,11	0,49	201	202
7	0,10	0,44	196	200
8	0,11	0,42	178	184
9	0,11	0,42	196	198
10	0,09	0,18	205	205
11	0,12	0,26	206	208
12	0,11	0,31	205	205

Die Beispiele zeigen, dass die erfindungsgemäß definierten Mischungen Verpuffungstemperaturen im Bereich von 178 bis 208°C aufweisen und gemäß den Forderungen der Automobilindustrie als stabil anzusehen sind.

# 5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind im Einzelnen:

10

Thermische Frühzündmittel, die als Komponente Dipikrylaminoethylnitrat (DPN) in Gewichtsanteilen von 10 bis100 % enthalten.

Thermische Frühzündmittel, die neben DPN stickstoffhaltige Verbindungen, einzeln oder in Mischungen, in Gewichtsanteilen von 0 bis 90 % enthalten, wie beispielsweise Nitroguanidin, Nitroaminoguanidin, Nitrotriazolon, Derivate des Tetrazols wie

20

25

PCT/EP2004/013899

5-Aminotetrazol, Ditetrazolylamin, Ditetrazol und deren Salze, Nitraminotetrazol und seine Salze wie Ammonium-Nitraminotetrazol und Aminoguanidinium-Nitraminotetrazol, Aminoguanidinnitrat, Diaminoguanidinnitrat, Triaminoguanidinnitrat, Guanidinnitrat, Dicyandiamidinnitrat, Diaminoguanidin-Azotetrazolat.

Thermische Frühzündmittel, die neben DPN und den oben genannten stickstoffhaltigen Verbindungen, einzeln oder in Mischungen, Oxidationsmittel, einzeln oder in Mischungen, in Gewichtsanteilen von 10 bis 90 % enthalten, wie beispielsweise Nitrate der Alkali- oder Erdalkalimetalle oder des Ammoniums wie Natriumnitrat oder Kaliumnitrat, Perchlorate der Alkali- oder Erdalkalimetalle oder des Ammoniums, Peroxide der Erdalkalimetalle oder des Zinks.

Thermische Frühzündmittel, die neben DPN, den oben genannten stickstoffhaltigen Verbindungen, einzeln oder in Mischungen und/oder den oben genannten Oxidationsmitteln, einzeln oder in Mischungen, Reduktionsmittel, einzeln oder in Mischungen, in Gewichtsanteilen von 1 bis 80 % enthalten, wie beispielsweise Aluminium, Titan, Titanhydrid, Bor, Borhydrid, Zirkon, Zirkonhydrid, Silicium, Graphit, Aktivkohle, Ruß.

Thermische Frühzündmittel, die neben DPN, den oben genannten stickstoffhaltigen Verbindungen, einzeln oder in Mischungen, den oben genannten Oxidationsmitteln, einzeln oder in Mischungen und/oder den oben genannten Reduktionsmitteln, einzeln oder in Mischungen, Bindemittel, einzeln oder in Mischungen, in Gewichtsanteilen von 1 bis 80 % enthalten, wie beispielsweise Cellulose sowie deren Derivate, Polyvinylbutyrale, Polynitropolyphenylen, Polynitrophenylether, Plexigum, Polyvinylacetat und Copolymere.

Thermische Frühzündmittel, die neben DPN, den oben genannten stickstoffhaltigen Verbindungen, einzeln oder in Mischungen, den oben genannten Oxidationsmitteln, einzeln oder in Mischungen, den oben genannten Reduktionsmitteln, einzeln oder in Mischungen und/oder den oben genannten Bindemitteln, einzeln oder in Mischungen, energetische Zusätze, einzeln oder in Mischungen, in Gewichtsanteilen von 10 bis 80 % enthalten, wie beispielsweise. Hexogen, Oktogen und Nitrocellulose.

Thermische Frühzundmittel, die neben DPN, den oben genannten stickstoffhaltigen Verbindungen, einzeln oder in Mischungen, den oben genannten Oxidationsmitteln, einzeln oder in Mischungen, den oben genannten Reduktionsmitteln, einzeln oder in

WO 2005/058775 PCT/EP2004/013899

-8-

Mischungen, den oben genannten Bindemitteln, einzeln oder in Mischungen und/oder den oben genannten energetischen Zusätzen, einzeln oder in Mischungen, Abbrandmoderatoren und Verarbeitungshilfen, einzeln oder in Mischungen, in Gewichtsanteilen von 0,1 bis 20 % enthalten, wie beispielsweise Ferrocen und Derivate, Acetonylacetate, Salicylate, Silikate, Kieselgele, Bornitrid.

5

15

20

#### Patentansprüche

- 1. Thermische Frühzündmittel für Gasgeneratoren, dadurch gekennzeichnet, dass sie 10 bis 100 Gew.% Dipikrylaminoethylnitrat enthalten.
- 2. Thermische Frühzündmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0 bis 90 Gew.% eines Zusatzstoffes oder mehrerer Zusatzstoffe enthalten.
  - 3. Thermische Frühzündmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusatzstoffe ausgewählt sind aus: Nitroguanidin, Nitroaminoguanidin, Nitrotriazolon, Derivate des Tetrazols und/oder deren Salze, Nitraminotetrazol und/oder seine Salze, Aminoguanidinnitrat, Diaminoguanidinnitrat, Triaminoguanidinnitrat, Guanidinnitrat, Dicyandiamidinnitrat, Diaminoguanidin-Azotetrazolat; Nitrate der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle und/oder des Ammoniums, Perchlorate der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle und/oder des Ammoniums, Peroxide der Erdalkalimetalle und/oder des Zinks; Aluminium, Titan, Titanhydrid, Bor, Borhydrid, Zirkon, Zirkonhydrid, Silicium, Graphit, Aktivkohle, Ruß; Cellulose und/oder deren Derivate, Polyvinylbutyrale, Polynitropolyphenylen, Polynitrophenylether, Plexigum, Polyvinylacetat und Copolymere; Hexogen, Oktogen; Ferrocen und/oder deren Derivate, Acetonylacetate, Salicylate, Silikate, Kieselgele, Bornitrid.
  - 4. Thermische Frühzündmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie 10 bis 90 Gew.%, vorzugsweise 25 bis 75 Gew.%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.% Dipikrylaminoethylnitrat und 10 bis 90 Gew.%, vorzugsweise 25 bis 75 Gew.%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.% eines Oxidationsmittels enthalten.
- 5. Thermische Frühzündmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie 10 bis 90 Gew.%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.%, besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.% Dipikrylaminoethylnitrat, 10 bis 90 Gew.%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.%, besonders bevorzugt 20 bis 40 Gew.% einer stickstoffhaltigen Verbindung und 10 bis 90 Gew.%, vorzugsweise 25 bis 75 Gew.%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.% eines Oxidationsmittels enthalten.
- 30 6. Thermische Frühzündmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus einem

oder mehreren der Nitrate der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle und/oder des Ammoniums, der Perchlorate der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle und/oder des Ammoniums, der Peroxide der Erdalkalimetalle und/oder des Zinks.

- 7. Thermische Frühzündmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die stickstoffhaltige Verbindung ausgewählt ist aus einem oder mehreren von Nitroguanidin, Nitroaminoguanidin, Nitrotriazolon, Derivate des Tetrazols und/oder deren Salze, Nitraminotetrazol und/oder seine Salze, Aminoguanidinnitrat, Diaminoguanidinnitrat, Triaminoguanidinnitrat, Guanidinnitrat, Dicyandiamidinnitrat, Diaminoguanidin-azotetrazolat.
- 10 8. Thermische Frühzündmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie 1 bis 80 Gew.%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.%, besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew.% eines Reduktionsmittel enthalten.
- Thermische Frühzündmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8,
   dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel ausgewählt ist aus einem oder mehreren von Aluminium, Titan, Titanhydrid, Bor, Borhydrid, Zirkon, Zirkonhydrid, Silicium, Graphit, Aktivkohle, Ruß.
  - 10. Thermische Frühzündmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie 1 bis 80 Gew.%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.%, besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.% eines Bindemittels enthalten.
  - 11. Thermische Frühzündmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel ausgewählt ist aus einem oder mehreren von Cellulose und deren Derivate, Polyvinylbutyrale, Polynitropolyphenylen, Polynitrophenylether, Plexigum, Polyvinylacetat und Copolymere.
- 25 12. Thermische Frühzündmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie 10 bis 80 Gew.%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.%, besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.% energetische Zusätze enthalten.

WO 2005/058775 PCT/EP2004/013899 - 11 -

- 13. Thermische Frühzündmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die energetischen Zusätze ausgewählt sind aus einem oder mehreren von Hexogen, Oktogen und Nitrocellulose.
- 14. Thermische Frühzündmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1 bis 20 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.% Abbrandmoderatoren und Verarbeitungshilfen enthalten.
  - 15. Thermische Frühzündmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Abbrandmoderatoren und Verarbeitungshilfen ausgewählt sind aus einem oder mehreren von Ferrocen und dessen Derivate, Acetonylacetate, Salicylate, Silikate, Kieselgele und Bornitrid.

10

16. Verwendung eines thermischen Frühzundmittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 als thermische Sicherung in Gasgeneratoren für Kraftfahrzeugsicherheitssysteme.

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internation No
PCT/EP2004/013899

			200 1/010033
A. CLASSI IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER C06B25/04 C06C9/00		
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classific	ation and IPC	
	SEARCHED	·	
	ocumentation searched (classification system followed by classificati CO6B CO6C	on symbols)	
	tion searched other than minimum documentation to the extent that s		
	lata base consulted during the international search (name of data baternal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data	• • •	s used)
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rela	evant passages	Relevant to claim No.
Х	LE ROY V. CLARK: "Analogs of Tet Hexanitrodiphenylaminoethyl Nitra INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTR vol. 26, 1934, pages 554-557, XPC the whole document	ate" RY,	1-3
А	US 1 935 495 A (YOUNG AUBREY A) 14 November 1933 (1933–11–14) claims 1,5–7,20		1
А	US 3 320 882 A (SCHULZ WILLIAM E) 23 May 1967 (1967-05-23) column 3, line 72 - column 4, lin		1
А	EP 0 665 138 A (SENSOR TECHNOLOGY LTD; NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAIS 2 August 1995 (1995-08-02) abstract 		16
Furth	ner documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family members are li	isted in annex.
° Special cat	tegories of cited documents :		
"A" docume conside	ent defining the general state of the art which is not lered to be of particular relevance document but published on or after the international	<ul> <li>"T" later document published after the or priority date and not in conflic cited to understand the principle invention</li> <li>"X" document of particular relevance;</li> </ul>	t with the application but or theory underlying the
filing da "L" docume	ate ont which may throw doubts on priority claim(s) or	cannot be considered novel or c involve an inventive step when t	annot be considered to
citation	n or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; cannot be considered to involve	an inventive step when the
other n		document is combined with one ments, such combination being	
P docume later th	ent published prior to the international filing date but nan the priority date claimed	in the art.  *&" document member of the same p	atent family
Date of the a	actual completion of the international search	Date of mailing of the international	al search report
	7 April 2005	1-1/05/2005	
Name and m	nailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer	-
	NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Engelen, K	

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent raining members

Internal Application No
PCT/EP2004/013899

Patent document cited in search report	-	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 1935495	Α	14-11-1933	NONE		
US 3320882	Α	23-05-1967	BE CH DE FR GB IL	659493 A 450990 A 1238824 B 1424293 A 1036396 A 22959 A	28-05-1965 15-05-1968 13-04-1967 07-01-1966 20-07-1966 22-08-1968
EP 0665138	A	02-08-1995	JP AU AU CA EP KR US	7232613 A 683313 B2 8038894 A 2139042 A1 0665138 A2 139488 B1 5756928 A 5847310 A	05-09-1995 06-11-1997 13-07-1995 29-06-1995 02-08-1995 01-06-1998 26-05-1998 08-12-1998

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP2004/013899

			L1 2004/ 013099
A. KLASSI IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C06B25/04 C06C9/00		
Nach der In	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	assifikation und der IPK	
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchie	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymb C06B C06C	ole)	
	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, s		
	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (I ternal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		wendete Suchbegriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Х	LE ROY V. CLARK: "Analogs of Tet Hexanitrodiphenylaminoethyl Nitra INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTI Bd. 26, 1934, Seiten 554–557, XPC das ganze Dokument	ate" RY,	1-3
А	US 1 935 495 A (YOUNG AUBREY A) 14. November 1933 (1933-11-14) Ansprüche 1,5-7,20		1
Α .	US 3 320 882 A (SCHÜLZ WILLIAM E) 23. Mai 1967 (1967-05-23) Spalte 3, Zeile 72 - Spalte 4, Ze		1
A	EP 0 665 138 A (SENSOR TECHNOLOGY LTD; NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAIS 2. August 1995 (1995-08-02) Zusammenfassung		16
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfami	llie
"A" Veröffen aber ni "E" älteres D Anmeld "L" Veröffen	ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, cht als besonders bedeutsam anzusehen ist  Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen dedatum veröffentlicht worden ist dedatum veröffentlicht worden ist rittlichung, die geeignet ist, einen Proritätsanspruch zweifelhaft eren zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer in im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden	oder dem Prioritätsdatum verö Anmeldung nicht kollidiert, son Erfindung zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonden kann allein aufgrund dieser Ve	ach dem internationalen Anmeldedatum iffentlicht worden ist und mit der idern nur zum Verständnis des der Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden er Bedeutung; die beanspruchte Erfindung eröffentlichung nicht als neu oder auf end betrachtet werden
ausgefi "O" Veröffer eine Be "P" Veröffen dem be	ührt) ritlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, enutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht nitlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach eanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	werden, wenn die Veröffentlich	ung mit einer oder mehreren anderen egorie in Verbindung gebracht wird und chmann naheliegend ist
	7. April 2005	Absendedatum des internation $11/05/2005$	alen Recherchenberichts
Name und P	ostanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter	
	NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Engelen, K	

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internatiles Aktenzeichen
PCT/EP.2004/013899

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
US	1935495	Α	14-11-1933	KEINE		
US	3320882	A	23-05-1967	BE CH DE FR GB IL	659493 A 450990 A 1238824 B 1424293 A 1036396 A 22959 A	28-05-1965 15-05-1968 13-04-1967 -07-01-1966 20-07-1966 22-08-1968
EP	0665138	A	02-08-1995	JP AU AU CA EP KR US US	7232613 A 683313 B2 8038894 A 2139042 A1 0665138 A2 139488 B1 5756928 A 5847310 A	05-09-1995 06-11-1997 13-07-1995 29-06-1995 02-08-1995 01-06-1998 26-05-1998 08-12-1998